

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

43003 K/18 A41 E17 NIPK 22.09.81
NIPPON KAYAKU KK *J5 8052-239

22.09.81-JP-148879 (28.03.83) C07c-57/07

Extn. of methacrylic acid from methacrolein oxidn. prod. gas - by introducing the gas into collector at specified temp. to remove impurities and treating condensate with solvent

C83-041916

A method is claimed for condensing reaction product gas contg. methacrylic acid obtd. by gaseous phase catalytic oxidation of methacrolein and extracting methacrylic acid from the condensate by using an organic solvent. The method comprises introducing the reaction product gas into a collector maintained to temp. of the zero point (under pressure in the collector) of the gas - 250°C to remove high b.pt. and high m.pt. impurities contained in the gas and then introducing the gas into a condenser.

USE/ADVANTAGE

The prodn. of scum in the extraction of methacrylic acid aqs. soln. is prevented.

DETAILS

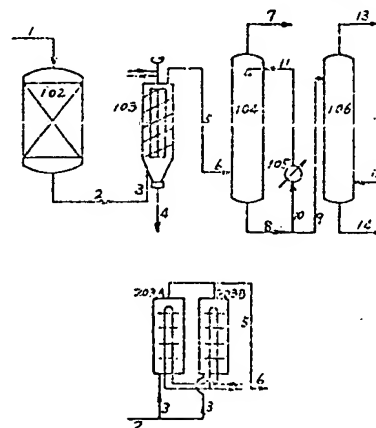
The impurities contain aromatic carboxylic acids and aromatic aldehydes. Pref., the temp. of the treatment is 20-30°C higher than the zero point - 230°C.

As the solvent used for extracting methacrylic acid,

A(1-D8)E(10-C4G)

415

there are toluene, xylene, hexane, heptane, methylisobutylketone, ethyl acetate and propyl acetate. (4ppW 78DwgNo1,2/3)



J58052239

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—52239

⑬ Int. Cl.³
C 07 C 57/07

識別記号

庁内整理番号
7188—4H

⑭ 公開 昭和58年(1983)3月28日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑮ 酸化反応生成ガスの処理法

⑯ 発明者 小牧正雄

高崎市岩鼻町239

⑰ 特 願 昭56—148879

⑰ 出 願 人 日本化薬株式会社

⑱ 出 願 昭56(1981)9月22日

東京都千代田区丸の内1丁目2

⑲ 発明者 佐々木裕範

番1号

高崎市岩鼻町239

⑳ 代理人 弁理士 竹田和彦

明 細 書

1. 発明の名称

酸化反応生成ガスの処理法

2. 特許請求の範囲

メタクロレインの気相接触酸化反応により得られるメタクリル酸を含有する反応生成ガスを凝縮させ、得られる凝縮液から有機溶剤を用いてメタクリル酸を抽出する方法において、該ガスを凝縮させる前に捕集器内の捕集部分の温度を捕集器内の圧力における該ガスの露点以上250℃以下の温度に保った捕集器に導き該ガス中に含有される高沸点、高融点の不純物を捕集せしめた後凝縮器に導いて凝縮させることを特徴とする酸化反応生成ガスの処理法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、メタクロレインを気相接触酸化して得られるガスを冷却して得たメタクリル酸水溶液を有機溶剤にて抽出する際二液の界面に発生するスカム（浮きかす）の生成を防止する方

法に関するものである。

メタクロレインの気相酸化法によるメタクリル酸の製造方法において、メタクリル酸水溶液からメタクリル酸を取出すために先ず有機溶剤によって抽出する方法が一般によく知られている。

しかしこの抽出の際二液の界面にスカムが発生して抽出塔内に滞留し、塔内部を汚したり二液分離の境界面に蓄積したりしてついには抽出塔が運転不能になるという問題が生ずる。このスカムの発生を防止するためにメタクリル酸水溶液を活性炭或は吸着樹脂で処理する（特開昭50—52021）或はメタクリル酸水溶液をあらかじめ溶剤と接触させて発生したスカムを除去した後抽出塔へ送る（特開昭56—16438）或は同様に有機溶剤と接触させてスカムを有機層へ移行させる（特開昭56—79634）などの方法が行われている。

しかし前者の方法はコスト高となり、後二者の方法はスカムがメタクリル酸水溶液の酸濃度

がうすくなるに依じて更に析出して来るためいづれも充分な除去は出来ず、抽出塔で次第にスカムが蓄積して来る欠点がある。

又特開昭52-48609号においては反応ガス中に含まれるカーボントール状物質を高温の水で洗浄することにより除去する方法が記載されている。

しかしこの方法では洗浄塔内での重合の危険性があり又排出液中への目的物であるメタクリル酸のロスが避けられない。

又特開昭55-12734号においては反応流出ガスを極めて短時間(0.1秒好ましくは0.01秒)の間に冷却することによりスカムの発生を防止する方法が記載されているが、大型の実装置においてこのような条件を実現することは極めて困難である。このように上記方法はいづれも欠点があり充分満足出来る方法とは云えない。

本発明者らはスカム発生の根本的な防止策としてその発生原因を種々検討した結果、驚くべ

ていないが、恐らく次の理由によるものと思われる。スカムとなる物質は、詳細な構造は不明であるが分子量数百位を中心とする重合物の混合物と考えられ、その性状からみて反応流出ガス中に含まれているものではなく、反応流出ガスが前記の固状不純物を伴って凝縮する際何らかの化学変化を受けて生成するものと考えられ、本発明によって固状不純物が除去された結果反応ガスが凝縮する際スカム物質が生成されないであろうと考えられる。

ここで云う流出ガス中に含まれる冷却時に固状で析出する高沸点、高融点の不純物とは、通常芳香族カルボン酸類、芳香族アルデヒド類などを含み該流出ガスの露点以上250℃以下の温度において固体状の形状となりうるものを指す。該流出ガスから上記固状不純物を除去するに際し、その操作温度(該流出ガスの冷却温度)は該ガスの操作圧力での露点以上であることが必要である。

即ち、該流出ガスを露点以下に冷却した場合

きことには反応生成ガス中に気体状で含まれ冷却時に固状で析出する高沸点、高融点の不純物(以下固状不純物という)を選択的に除去した後のガスでは、通常の方法で冷却、液化せしめた凝縮液を原料として抽出操作を行っても実質的にスカムの発生が認められないという事象を見出し本発明を完成するに到った。

即ち、本発明は、メタクロレインの気相接触酸化反応により得られるメタクリル酸を含有する反応生成ガスを凝縮させ、得られる凝縮液から有機溶剤を用いてメタクリル酸を抽出する方法において、該ガスを凝縮させる前に捕集器内の捕集部分の温度を捕集器内の圧力における該ガスの露点以上250℃以下の温度に保った捕集器に導き該ガス中に含有される高沸点、高融点の不純物を捕集せしめた後凝縮器に導いて凝縮させることを特徴とする酸化反応生成ガスの処理法に関するものである。

本発明の方法によるとスカムの生成が防止できる。この理由については未だ完全に解明され

には、配管及び(或は)捕集器内にてガスの凝縮を生じ、その凝縮液中に含まれるメタクリル酸、メタクロレイン等によって重合物が発生してトラブルの原因となり、又有用物の損失をも招くので望ましくない。

従って、流出ガスを冷却する温度は少なくとも該ガスの捕集器内での操作圧力における露点以上であることが必要であり、配管装置内での部分的な温度差を考慮すれば露点より20～30℃以上高くすることが望ましい。上限は250℃であり、この温度より高いと固状不純物の除去が不十分となる。好ましい温度は230℃以下である。

本発明の今一つの利点は、本発明による操作を行わず流出ガスをそのまま冷却して凝縮させた場合、前記固状不純物が凝縮器に附着して閉塞したり又凝縮液中に懸濁して後の工程へ移ったりするため、塔の形状を工夫したり固形物を除去する手段を考慮する必要があるが、本発明ではこれらの問題も発生しない。又、固状不純

物は乾燥状態で取出せるため、メタクリル酸等の有用物のロスを実質的にない上、焼却、廃棄等の処理にも好都合である。

本発明において用いる捕集器としては、固体のみを選択的に除去する必要があるため、かかる固体の析出、捕集に適し且つ固体を系外に取出せるようになっているものでなければならない。

固体を取出す方法は連続又は断続でもよく、連続カキ取装置又は切替清掃方式でもよい。一般にガスを冷却する方法として多管式等の熱交換器が用いられるが、本発明の流出ガスの場合には、液状物質が凝縮しない露点以上においても固状不純物が次第に蓄積してついには閉塞を起し運転不能となってしまうため、通常の熱交換を目的とする固体を系外に取出せるようになっていない機器は不適當である。

本発明におけるメタクロレインの気相接触酸化反応には、メタクロレインが使用されるが、イソブチレン、ターシャリーブタノール又はイ

ソブチルアルデヒド等を気相接触酸化して得られるメタクロレインを含む反応生成ガスをそのまま使用することも出来る。メタクロレインの気相接触酸化反応は公知の方法によって行うことが出来る。その際使用する触媒も特に限定されず例えばモリブデン及びリンを含有する触媒等が使用出来る。

メタクリル酸を抽出する際に用いる抽出溶剤としては、種々のものが使用出来、特に限定されず、例えば、トルエン、キシレン、ヘキサン、ヘプタンの如き炭化水素類、メチルイソブチルケトンの如きケトン類、酢酸エチル、酢酸プロピルの如きエステル類を単独又は混合して使用することが出来る。

次に第1図および第2図に本発明の適用されるプロセスの例を示す。

第1図において反応器102にはメタクロレインを含む原料ガス又はイソブチレン、ターシャリーブタノール、イソブチルアルデヒド等を酸化して得られるメタクロレインを含む反応ガ

スを管1を通じて導入し気相接触酸化反応を行わせて主としてメタクリル酸を含む反応流出ガスを得、これを管2、3を通じて捕集器103へ導入する。

捕集器103はラセン状のカキ取羽根を有する回転軸を中心にもち、捕集器内壁は250℃以下の所定温度に保ちカキ取装置は250℃以上の所定温度に保つ。

内壁には固状不純物が附着しカキ取羽根によってカキ取られて落下し導管4を経て排出される。103の出ガスは管5、6を通じて冷却器(凝縮器)104に導入され、管10、11より導入される熱交105で冷却された凝縮液と接触して凝縮し、主としてメタクリル酸を含む水溶液を得る。未凝縮ガスは管7を通じて排出される。凝縮液は管8、9を通じて抽出塔106へ送られ管12より導入される有機溶剤と接触してメタクリル酸は有機層へ抽出され管13より次の工程へ送られる。抽残水は管14より排出される。

第2図は捕集器の別の例であるが、捕集器203A、203Bは二連でフィン管を有するU字管を内部に有し、U字管を通して熱媒を循環しフィンの温度を250℃以下の所定温度に保ち捕集器内壁は250℃以上の所定温度に保つ。フィンチューブに固状不純物が附着するので一定時間毎に切替えフィンチューブを取外して清掃する。

以下実施例により本発明を詳細に説明する。
実施例1.

第1図に示す工程において反応器102の流出ガス組成はメタクリル酸2.4モル%、メタクロレイン0.5モル%、酢酸0.9モル%、水蒸気3.4モル%、非凝縮ガス61.5モル%、その他1.3モル%であった。捕集器103入口でのガス温度は270℃であった。捕集器内圧力1.5 kg/cm²における流出ガスの露点は約82℃であった。捕集器の内壁を110℃、内部カキ取器の温度を260℃として7日間連続運転を行った。固状不純物の取出しに支障はなかった。

得られた凝縮液を管9より抽出塔106に供給し管12より抽剤としてキシレンを供給して抽出を行った。抽出操作は安定し界面にスカムの発生は実質的に認められなかった。

実施例 2.

第1図に示す捕集器の代りに第2図に示した捕集器を用いた工程において反応器102の流出ガス組成はメタクリル酸3.3モル％、メタクロレイン0.5モル％、酢酸0.8モル％、水蒸気25.8モル％、非凝縮性ガス68.3モル％、その他1.3モル％であった。捕集器203A入口でのガス温度は270℃であった。捕集器内圧力2.0 kg/cm²における流出ガスの露点は約83℃であった。

捕集器内のU字型フィンチューブの熱媒温度を140℃、捕集器内壁温度を255℃として定期的に切替えながら10日間運転を行った。

得られた凝縮液を管9より抽出塔106に供給し管12より抽剤としてキシレンとメチルイソブチルケトンとの混合物を導入して抽出を行った。抽出操作は安定し界面にスカムの発生は実質的に

認められなかった。

比較例 1.

第1図において実施例1と同じガス組成の反応流出ガスを捕集器103を通さず冷却器(凝縮器)104に直接導入した。

得られた凝縮液を抽出塔106に管8、9を通じて導入し実施例1と同様に抽出操作を行った。操作に伴ってスカムが発生して界面に蓄積し約20時間で運転不能となった。

又、冷却器(凝縮器)104のガス導入口にも因於不純物が蓄積し5日間で閉塞し運転不能となった。

4. 図面の簡単な説明

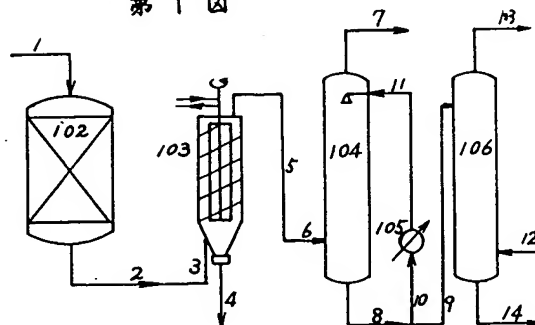
第1図は本発明の実施態様の一例を示したフローシートである。第2図は捕集器の一例を示したものである。

- 102 …… 反 応 器
- 103 …… 捕 集 器
- 104 …… 凝 縮 器
- 106 …… 抽 出 塔

203A、203B …… 捕 集 器

特許出願人 日本化薬株式会社

第 1 図



第 2 図

